

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 30 OCT 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 41 126.3

Anmeldetag: 03. September 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für
thermoplastische Polymere

IPC: C 08 K 13/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stamps

Beschreibung**5 Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere**

Die Erfindung betrifft eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, sowie polymere Formmassen, die solche Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombinationen enthalten.

10

Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen erfolgt bis auf wenige Ausnahmen in der Schmelze. Die damit verbundenen Struktur- und Zustandsänderungen übersteht kaum ein Kunststoff, ohne sich in seiner chemischen Struktur zu verändern. Vernetzungen, Oxidation,

15

Molekulargewichtsänderungen und damit auch Änderungen der physikalischen und technischen Eigenschaften können die Folge sein. Um die Belastung der Polymere während der Verarbeitung zu reduzieren, setzt man je nach Kunststoff unterschiedliche Additive ein. Im Allgemeinen werden Stabilisatoren zugegeben, die die Veränderungsprozesse wie Vernetzungs- oder Abbaureaktionen unterbinden oder zumindest bremsen. Weiterhin werden den meisten Kunststoffen Gleitmittel beigemischt, die primär die Aufgabe haben, das Fließverhalten der Schmelze zu verbessern.

20**25**

In der Regel wird eine Vielzahl unterschiedlicher Additive gleichzeitig verwendet, von denen jedes für sich eine Aufgabe übernimmt. So werden Antioxidantien und Stabilisatoren eingesetzt, damit der Kunststoff ohne chemische Schädigung die Verarbeitung übersteht und anschließend lange Zeit gegen äußere Einflüsse wie Hitze, UV-Licht, Witterung und Sauerstoff (Luft) stabil ist. Neben der Verbesserung des Fließverhaltens verhindern Gleitmittel ein zu starkes Kleben der

30 Kunststoffschmelze an heißen Maschinenteilen und wirken als Dispergiermittel für Pigmente, Füll- und Verstärkungstoffe.

Durch die Verwendung von Flammenschutzmitteln kann die Stabilität des Kunststoffs bei der Verarbeitung in der Schmelze beeinflusst werden. Flammenschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffs nach internationalen Normen sicherzustellen.

- 5 Aufgrund Ihrer chemischen Reaktivität, die für die Flammenschutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können Flammenschutzmittel die Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann beispielsweise zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen. Effekte, die bei der Kunststoffverarbeitung ohne Flammenschutzmittel
10 eventuell gar nicht oder nur in abgeschwächter Form auftreten.

- Ohne den Zusatz von Flammenschutzmitteln werden Polyamide im Allgemeinen durch kleine Mengen von Kupferhalogeniden sowie aromatische Amine und sterisch gehinderten Phenole stabilisiert, wobei die Erzielung einer langfristigen Stabilität bei
15 hohen Dauergebrauchstemperaturen im Vordergrund steht (H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2000, Seiten 80 bis 84). Auch Polyester benötigen eine antioxidative Stabilisierung im wesentlichen für den Dauergebrauch, nicht für den Verarbeitungsprozess.

- 20 Insbesondere für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen (DE-A-2 252 258 und DE-A-2 447 727). Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in
Polyestern als besonders effektiv wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als z.B. die
25 Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

- Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein
30 (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

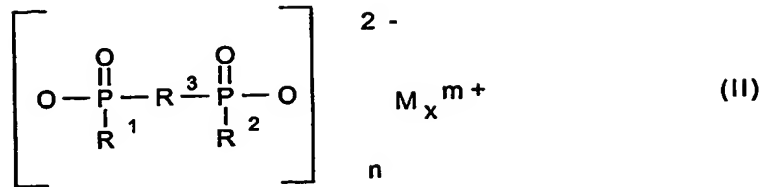
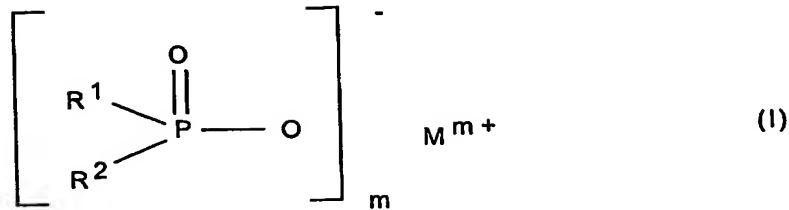
Zur Stabilisierung von Polymerformmassen mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln haben sich Carbodiimide, Isocyanate und Isocyanurate als wirksam erwiesen (DE-A-199 20 276).

- 5 Insbesondere bei der Verwendung phosphorhaltiger Flammenschutzmittel in Polyamiden und Polyestern erwies sich die Wirkung der bisher beschriebenen Stabilisatoren als unzureichend, speziell um die bei der Verarbeitung auftretenden Effekte wie Verfärbung und Molekulargewichtsabbau zu unterdrücken.
- 10 Die DE-A-196 14 424 beschreibt Phosphinate in Verbindung mit Stickstoffsynergisten in Polyestern und Polyamiden. Die DE-A-199 33 901 beschreibt Phosphinate in Kombination mit Melaminpolyphosphat als Flammenschutzmittel für Polyester und Polyamide. Bei der Verwendung dieser neu entwickelten, sehr wirksamen Flammenschutzmittel kann es aber zu partiellem
- 15 Polymerabbau sowie zu Verfärbungen des Polymers, insbesondere bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 300°C, kommen. Bei Extrusion und Spritzguss wird teilweise störende Qualmentwicklung beobachtet.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung,

- 20 Flammschutzmittelkombinationen für thermoplastische Kunststoffe zur Verfügung zu stellen, die neben der Flammwidrigkeit auch eine stabilisierende Wirkung auf den Kunststoff ausüben. Gelöst wird diese Aufgabe durch Zusatz von basischen oder amphoteren Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Silikaten, Boraten, Stannaten, gemischten Oxid-Hydroxiden, Oxid-Hydroxid-Carbonaten, Hydroxid-Silikaten oder
- 25 Hydroxid-Boraten oder Mischungen dieser Stoffe bei der Verwendung von Phosphinaten oder deren Mischungen mit stickstoffhaltigen Synergisten als Flammenschutzmittel.

- Gegenstand der Erfindung ist daher eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-
- 30 Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 25,0 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymerer,



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder

5 Aryl;

R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

10 m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

x 1 bis 4

bedeuten,

als Komponente B

15 0 bis 75 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmittels und als Komponente C

0,1 bis 50 Gew.-% eines basischen oder amphoteren Oxides, Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates oder von

20 Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Kombinationen von Phosphinaten und gegebenenfalls Stickstoffsynergisten, wie beispielsweise

Melaminpolyphosphat, eine deutlich verbesserte Stabilität bei der Einarbeitung in Polymere aufweisen, wenn bestimmte Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Borate, Stannate, gemischte Oxid-Hydroxide, Oxid-Hydroxid-Carbonate, Hydroxid-Silikate oder Hydroxid-Borate oder Mischungen dieser Stoffe zugesetzt werden. Es können beispielsweise Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat oder Zinkstannat verwendet werden.

10

Die erfindungsgemäßen Kombinationen reduzieren die Verfärbung der Kunststoffe bei der Verarbeitung in der Schmelze und unterdrücken den Abbau der Kunststoffe zu Einheiten mit geringerem Molekulargewicht. Gleichzeitig bleibt die Flammwidrigkeit in vollem Umfang erhalten.

15

Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass durch die erfindungsgemäßen Zusätze die Qualmentwicklung bei Extrusion und Spritzguss vollständig verschwindet.

20 Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.

Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, Melamin, Triethanolamin, insbesondere NH_4^+ , verstanden.

25 Bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

Besonders bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

30

Bevorzugt bedeutet R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Phenylen oder Naphthylen.

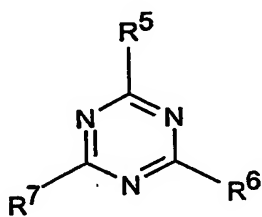
Geeignete Phosphinate sind in der PCT/WO97/39053 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

-5

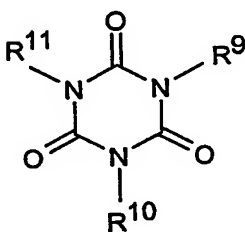
Besonders bevorzugte Phosphinate sind Aluminium-, Calcium- und Zinkphosphinate.

- Erfindungsgemäß sind auch synergistische Kombinationen von den genannten
- 10 Phosphinaten mit stickstoffhaltigen Verbindungen, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727). Die Flammenschutzwirkung der Phosphinate kann durch Kombination mit weiteren Flammenschutzmitteln, vorzugsweise stickstoffhaltigen Synergisten oder Phosphor/Stickstoff
- 15 Flammenschutzmitteln verbessert werden.

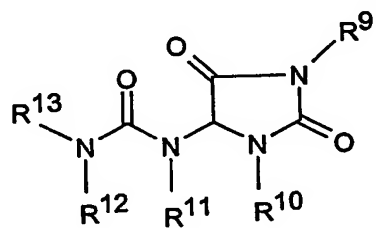
Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



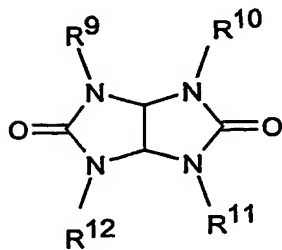
(III)



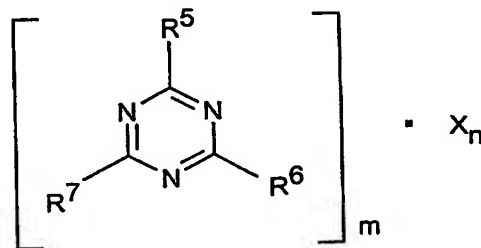
(IV)



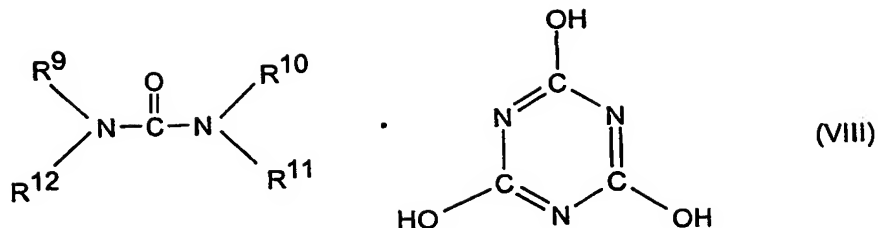
(V)



(VI)



(VII)



worin

R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-OR^8$ und $-N(R^8)R^9$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

5

R^8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,

10

R^9 bis R^{13} die gleichen Gruppen wie R^8 sowie $-O-R^8$,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

15 bedeuten;
oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren

Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid, Guanidin, Carbodiimide, Zinkborat

20

Bevorzugt handelt es sich bei den Stickstoff-Synergisten um Kondensationsprodukte des Melamins. Kondensationsprodukte des Melamins sind z. B. Melem, Melam oder Melon bzw. höher kondensierte Verbindungen dieses Typs sowie Gemische derselben und können z. B. durch ein Verfahren hergestellt werden, wie es in WO-A-96/16948 beschrieben ist.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren sowie Gemische
 5 der genannten Produkte.

Unter den Umsetzungsprodukten mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren versteht man Verbindungen, die durch Umsetzung von Melamin oder den kondensierten Melaminverbindungen, wie Melam, Melem oder Melon etc.,
 10 mit Phosphorsäure entstehen. Beispiele hierfür sind Dimelaminphosphat, Dimelaminpyrophosphat, Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat bzw. gemischte Polysalze, wie sie z. B. in der WO 98/39306 beschrieben sind.

15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmittel um Melaminpolyphosphat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y
 20 gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000.

Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat oder
 25 Ammoniumpolyphosphat.

Bevorzugt handelt es sich bei den Metalloxiden um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und/oder Zinnoxid.

30 Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxiden um Aluminiumhydroxid, Böhmit, Magnesiumhydroxid, Hydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat und/oder Manganhydroxid.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Zinkborat, basisches Zinksilikat oder Zinkstannat.

5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente C um Magnesiumhydroxid, Zinkoxid, Dihydrotalcit oder Böhmit.

10 Die Mengenverhältnisse der Komponenten A, B und C in der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination hängen wesentlich vom vorgesehenen Anwendungsgebiet ab und können in weiten Grenzen variieren. Je nach Anwendungsgebiet enthält die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination 25 bis 99,9 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 75 Gew.-% der Komponente B und 0,1 bis 50 Gew.-% der Komponente C.

15 Bevorzugt enthält die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 90 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 1 bis 20 Gew.-% der Komponente C.

20 Besonders bevorzugt enthält die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Flammenschutzmittelkombination aus 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C.

25 Die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination kann auch Carbodiimide enthalten.

Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination.

30 Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS

(Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends.

-5

Bevorzugt wird die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

10 Besonders bevorzugt wird die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

Die Erfindung betrifft schließlich auch Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und
15 -Fasern enthaltend die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination.

Die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide,
20 Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.

Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die
25 Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

Besonders bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von
30 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt.

In einer besondern Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme,

-Fäden und -Fasern 2 bis 30 Gew.-% der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination, bestehend aus 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, aus 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und aus 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C, bezogen auf den Polymergehalt.

5

In einer besondern Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 2 bis 30 Gew.-% der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination, bestehend aus 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C, bezogen auf den Polymergehalt.

10

Die vorgenannten Additive können in den verschiedensten Verfahrensschritten in den Kunststoff eingebracht werden. So ist es bei Polyamiden oder Polyestern möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polymerisation/Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Additive in die Polymerschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen die Additive erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Additive auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

15

20

Bevorzugt liegt die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination als Granulat, Schuppen, Feinkorn, Pulver und/oder Micronisat vor.

25

Bevorzugt liegt die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination als physikalische Mischung der Feststoffe, als Schmelzmischung, als Kompaktat, als Extrudat oder in Form eines Masterbatches vor.

30

Bevorzugt wird die Mischung in einer Formmasse eines Polyamides oder eines Polyesters verwendet. Geeignete Polyamide sind z.B. in der DE-A-199 20 276 beschrieben:

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um solche vom Aminosäure-Typ und/oder vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um Polyamid 6 und/oder Polyamid 66.

5 Bevorzugt sind die Polyamide unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

10 Bevorzugt sind die Polyester unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

Zusätzlich können Carbodiimide enthalten sein.

15 Gegebenenfalls können dem Polymeren weitere Additive zugesetzt werden. Als Additive können Wachse, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Antistatika oder Mischungen derartiger Additive zugesetzt werden.

20 Als bevorzugte Stabilisatoren können Phosphonite und Phosphite oder Carbodiimide verwendet werden.

Vorgenannte Zusatzstoffe können auch der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination zugesetzt werden.

25

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

30 Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV):

®Durethan AKV 30 (Fa. Bayer AG, D)
enthält 30 % Glasfasern.

Polybutylenterephthalat (PBT-GV): ®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Ticona, D)
enthält 30 % Glasfasern.

Flammschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

5

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet.

Melapur 200 (Melaminpolyphosphat), im folgenden als MPP bezeichnet, Fa. DSM
Melapur, NL

10

Zinkoxid aktiv, Bayer AG, D

Magnesiumhydroxid Magnifin H 10, Martinswerk, D

Böhmit, Fa. Nabaltec, D

Dihydrotalcit DHT 4A, Kyowa Chemicals, Japan

15

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-
Formmassen

20

Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen
Verhältnis mit dem Polymergranulat, den Gleitmitteln und Stabilisatoren vermischt
und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei
Temperaturen von 260 bis 310°C (PA 6.6-GV) bzw. von 240 bis 280°C (PBT-GV)
eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad
gekühlt und anschließend granuliert.

25

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer
Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von
270 bis 320°C (PA 6.6-GV) bzw. von 260 bis 280°C (PBT-GV) zu Prüfkörpern
verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf

30

Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde durch Ermittlung des Schmelzvolumenindex (MVR) bei 275°C/2,16 kg bestimmt. Ein starker Anstieg des MVR-Wertes deutet auf einen Polymerabbau hin.

- 5 Die Verarbeitungseigenschaften in Polyester wurden anhand der spezifischen Viskosität (SV) beurteilt. Aus dem Granulat der Kunststoff-Formmasse wurde nach ausreichender Trocknung eine 1,0 %ige Lösung in Dichloressigsäure hergestellt und der SV-Wert bestimmt. Je höher der SV-Wert ist, desto geringer war der Polymerabbau während der Einarbeitung des Flammschutzmittels.

10 Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (Temperaturprogramme, Schneckengeometrien, Spritzgießparameter, etc.), durchgeführt.

15 Die Tabellen 1 und 3 zeigen Vergleichsbeispiele, in denen eine Flammschutzmittel-Kombination, basierend auf dem Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) und dem stickstoffhaltigen Synergisten Melaminpolyphosphat (MPP) und dem Metalloxid bzw. -hydroxid allein verwendet wurden.

20 Die Ergebnisse der Beispiele, in denen die Flammschutzmittel-Mischung gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in den Tabellen 2 und 4 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel-Kombination und Zusatzstoffen.

25 Aus den Beispielen geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Zusätze (Mischung aus den Komponenten Phosphinat, Stickstoffsynergist und Oxid bzw. Hydroxid bzw. gemischtes Oxid-Hydroxid oder Oxid-Hydroxid-Carbonat) die Verarbeitbarkeit der Polymere eindeutig verbessert, ohne die Flammschutzwirkung zu beeinträchtigen.

30 Die Einarbeitung der Flammschutzmittel in PA 6.6 führt zu einem Polymerabbau, erkennbar an hohen MVR-Werten, und zu einer Graubraun-Verfärbung der Formmassen (V2, V3, V4). Durch die alleinige Zugabe von Oxid oder Hydroxid oder

gemischten Oxid-Hydroxid oder Oxid-Hydroxid-Carbonat kann keine Flammwidrigkeit erreicht werden (V5, V6, V7, V8, V9).

5 Wird nun eine erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination aus Phosphinat, Stickstoffsynergist und von Oxid oder Hydroxid oder gemischten Oxid-Hydroxid oder Oxid-Hydroxid-Carbonat eingesetzt (B1, B2, B3, B4, B5, B6), kann eine deutliche Stabilisierung der flammgeschützten Polyamidschmelze und eine wesentlich verminderte Verfärbung der Prüfkörper festgestellt werden.

10 Die Einarbeitung der Flammenschutzmittel in Polyester (PBT) führt sowohl durch Depal als auch durch Melaminpolyphosphat zu Polymerabbau, erkennbar an Verringerung der SV Zahl und Gelbverfärbung beobachtet. Die Kombination von Depal und Melaminpolyphosphat führt zu einer V-0 Einstufung bei 15 Gew.-% Flammenschutzmittel. Oxide oder Hydroxide oder gemischtes Oxid-Hydroxide oder
15 Oxid-Hydroxid-Carbonate zeigen allein so gut wie keine Wirkung als Flammenschutzmittel (Tabelle 3).

In flammgeschütztem Polyester (PBT) wurde bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination von Phosphinat, Stickstoffsynergist und Metalloxid
20 bzw. -hydroxid ein deutlich verminderter Polymerabbau, erkennbar an hohen SV-Zahlen, und eine deutlich geringere Verfärbung festgestellt (Tabelle 4).

Soweit nicht anders angegeben, handelt es sich bei Mengenangaben immer um Gew.-%.

25

Tabelle 1:

Vergleichsbeispiele (Versuchsreihe 1): Flammschutz-Formmassen mit den Komponenten als einzelne Additive in glasfaserverstärktem PA 6.6.

Ver- gleich	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	MVR [cm³/10']	Farbe*
V1	0	0	0	n.k. ^{*)}	19	weiß
V2	10	5	0	V-0	44	grau-braun
V3	0	10	0	n.k.	55	grau
V4	10	0	0	V-2	20	braun
V5	0	0	5% Dihydrotalcit	n.k.	21	weiß
V6	0	0	5% Böhmit	n.k.	21	weiß
V7	0	0	5% Manganoxid	n.k.	21	weiß
V8	0	0	5% Zinkoxid	n.k.	21	weiß
V9	0	0	5% Magnesiumhydroxid	n.k.	25	weiß

^{*)} von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 300°C

^{**)} n.k. = nicht klassifizierbar

5

Tabelle 2:

Erfindungsgemäße Beispiele: Flammschutz-Formmassen mit der Kombination von DEPAL mit Stickstoffsynergist und Metalloxid bzw. Hydroxid in glasfaserverstärktem PA 6.6.

10

Bei- spiel	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	MVR [cm³/10']	Farbe*
B1	10	5	2% Zinkoxid	V-0	19	weiß
B2	10	5	5% Magnesiumhydroxid	V-0	17	weiß
B3	10	5	2% Magnesiumhydroxid	V-0	21	weiß
B4	10	5	2% Böhmit	V-0	20	weiß
B5	10	5	2% Dihydrotalcit	V-0	21	weiß
B6	10	5	2% Manganoxid	V-0	24	weiß

^{*)} von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 300°C

Tabelle 3:

Vergleichsbeispiele: Flammenschutz-Formmassen mit den Komponenten als einzelne Additive in glasfaserverstärktem PBT

Ver- gleich	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	SV- Zahl	Farbe*
V10	0	0	0	n.k. ^{*)}	1200	weiß
V11	10	5	0	V-0	721	gelb
V12	0	10	0	n.k.	1100	gelb
V13	20	0	0	V-0	661	gelb
V14	0	0	5% Zinkoxid	n.k.	1189	weiß
V15	0	0	5% Böhmit	n.k.	1176	weiß

^{*)} von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 275°C

Tabelle 4:

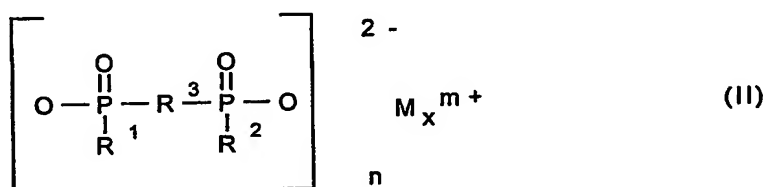
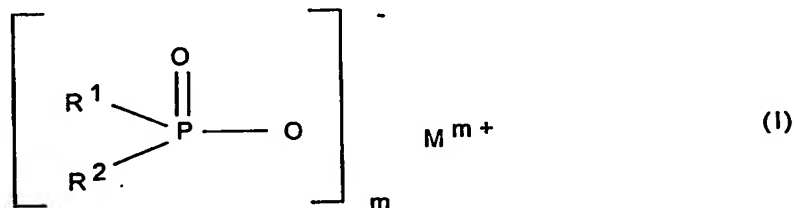
10 Erfindungsgemäße Beispiele: Flammenschutz-Formmassen mit der Kombination von
DEPAL mit Stickstoffsynergist und Metalloxid bzw. Hydroxid in glasfaserverstärktem
PBT

Bei- spiel	DEPAL [%]	MPP [%]	Metalloxid	Klasse nach UL 94 (0,8 mm)	SV Zahl	Farbe*
B7	10	5	2% Zinkoxid	V-0	1213	weiß
B8	10	5	5% Magnesiumhydroxid	V-0	1189	weiß
B9	10	5	2% Magnesiumhydroxid	V-0	1197	weiß
B10	10	5	2% Böhmit	V-0	1168	weiß
B11	10	5	2% Dihydrotalcit	V-0	1234	weiß
B12	10	5	2% Manganoxid	V-0	1145	weiß

^{*)} von Prüfkörper, Massetemperatur beim Spritzgießen: 275°C

Patentansprüche

1. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 25 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin

- 10 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

- 15 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

x 1 bis 4

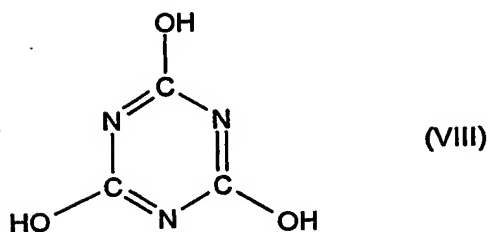
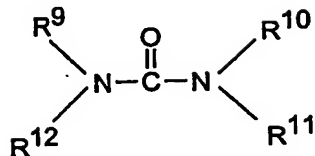
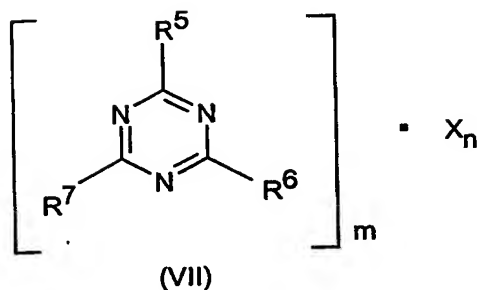
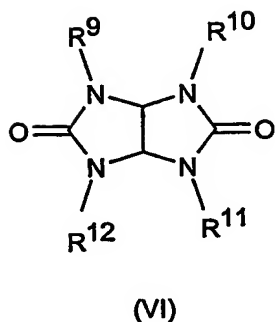
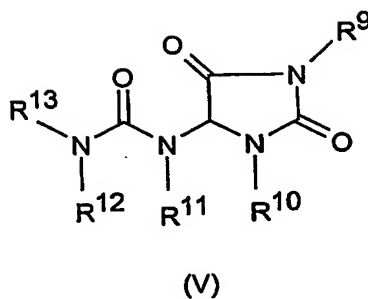
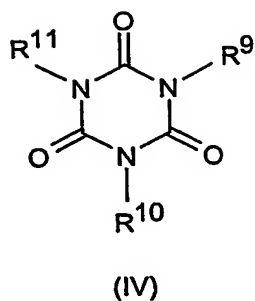
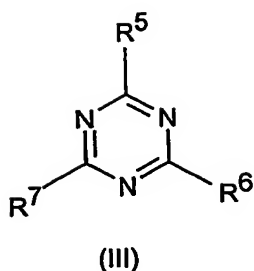
bedeuten,

- 20 als Komponente B 0 bis 75 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmittels und
als Komponente C 0,1 bis 50 Gew.-% eines basischen oder amphoteren Oxides, Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-

Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates oder Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.

- 5 2. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.
3. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1 oder 2,
 - 10 dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
4. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Methylen, Ethylen,
 - 15 n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen bedeutet.
- 20 5. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass M Calcium-, Aluminium- oder Zink-Ionen bedeutet.
6. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der
 - 25 Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins handelt.
7. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den
 - 30 Kondensationsprodukten des Melamins um Melem, Melam, Melon und/oder höherkondensierte Verbindungen davon handelt.

8. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemische davon handelt.
- 5
9. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs handelt.
- 10
10. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B um Melaminpolyphosphat handelt.
- 15
11. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, handelt.
- 20
12. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammenschutzmitteln um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.
- 25
13. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon handelt.



5

worin

R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-OR^8$ und $-N(R^8)R^9$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R^8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,

R^9 bis R^{13} de gleichen Gruppen wie R^8 sowie $-OR^8$,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X äuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

10

15

bedeuten;

oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, handelt.

- 5 14. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)iso-cyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin handelt.

- 10 15. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie Carbodiimide enthalten.

- 16. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C
- 15 um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und/oder Zinnoxid handelt.

- 17. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente C
- 20 um Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat oder Zinkstannat handelt.

- 18. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der
- 25 Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 90 Gew.-% der Komponente A, 0 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 1 bis 20 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.

- 19. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der
- 30 Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B und 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.

20. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass 60 bis 98 Gew.-% der Komponente A und 2 bis 40 Gew.-% der Komponente C enthalten sind.
- .5 21. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.
- 10 22. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.
- 15 23. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.
- 20 24. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 2 bis 50 % Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, enthält.
- 25 25. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, enthält.
- 30 26. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination mit der Zusammensetzung gemäß Anspruch 20 enthält.

27. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.

5 28. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS
10 handelt.

29. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

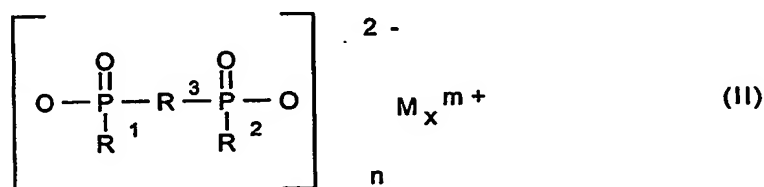
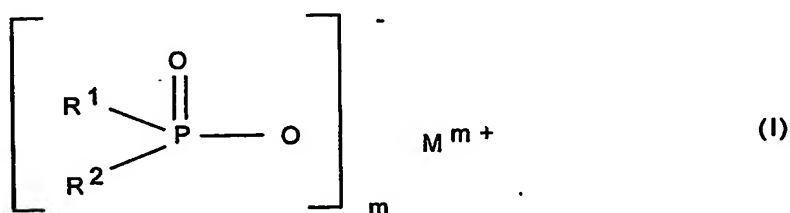
15 30. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt, enthalten.

20 31. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren der Ansprüche 27 bis 29 dadurch gekennzeichnet, dass sie die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination mit der Zusammensetzung gemäß Anspruch 15 enthalten.

Zusammenfassung

Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere

- 5 Die Erfindung betrifft eine neue Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere, enthaltend als Komponente A 25 bis 99,9 Gew.-% eines Phosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymere,



10

worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

15 R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

20 n 1 bis 4;

x 1 bis 4

bedeuten,

als Komponente B 0 bis 75 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittels und

als Komponente C 0,1 bis 50 Gew.-% eines basischen oder amphoteren Oxides, Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates oder Mischungen dieser Stoffe, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.